

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

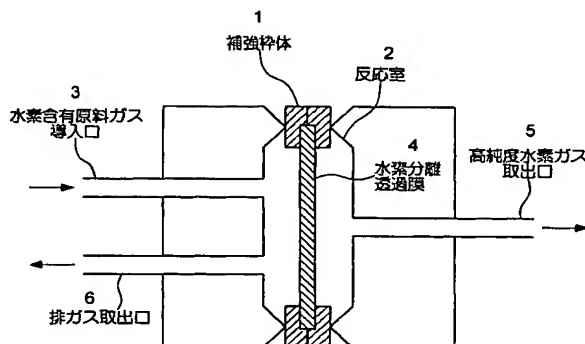
(10) 国際公開番号  
WO 2004/045751 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 71/02, 特願 2002-336219  
53/22, C01B 3/56, C22C 45/10 2002年11月20日 (20.11.2002) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014829 特願 2002-336220  
2002年11月20日 (20.11.2002) JP
- (22) 国際出願日: 2003年11月20日 (20.11.2003) 特願 2002-336221  
2002年11月20日 (20.11.2002) JP
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-336216 2002年11月20日 (20.11.2002) JP  
特願 2002-336217 2002年11月20日 (20.11.2002) JP  
特願 2002-336218 2002年11月20日 (20.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8117 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PERMEABLE FILM FOR SEPARATING HYDROGEN

(54) 発明の名称: 水素分離透過膜



- 1...REINFORCING FRAMEWORK  
2...REACTION CHAMBER  
3...PERMEABLE FILM FOR SEPARATING HYDROGEN  
4...INLET FOR RAW MATERIAL GAS CONTAINING HYDROGEN  
5...OUTLET FOR HIGH PURITY HYDROGEN GAS  
6...OUTLET FOR DISCHARGE GAS

(57) Abstract: A permeable film for separating hydrogen comprising an amorphous Ni-Zr type (Zr-Ni type) alloy which contains 44 to 75 atomic % of Ni or Zr, contains 0.2 to 16 atomic % of Al or 0.2 to 12 atomic % of one or two of N and Nb or 0.2 to 12 % of Nb and 0.1 to 10 % of P, provided that the sum of Nb and P is 18 % or less, and contains the balanced amount of Zr or Ni and inevitable impurities. The permeable film has excellent amorph stability at a high temperature, exhibits a long life in a high temperature operation, and allows the miniaturization of a hydrogen high purity purification apparatus, when used therein.

(57) 要約: 本発明は、すぐれた高温非晶質安定性を有し、高温加熱操業で長寿命であり、且つ水素高純度精製装置に使用した際に小型化を可能とする水素分離透過膜を提供することを目的としている。水素分離透過膜を、Ni又はZrを44～75原子%含有し;Alを0.2～16原子%、又はVおよびNb

[続葉有]



(71) 出願人 および

(72) 発明者: 井上 明久 (INOUE, Akihisa) [JP/JP]; 〒980-8577 宮城県 仙台市 青葉区片平 2-1-1 東北大学 金属材料研究所内 Miyagi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 喜多 晃一 (KITA, Koichi) [JP/JP]; 〒364-0023 埼玉県 北本市 下石戸下 476 三菱マテリアル株式会社 非鉄材料技術研究所内 Saitama (JP). 原 重樹 (HARA, Shigeki) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つくば市 東 1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 伊藤 直次 (ITO, Naotsugu) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つくば市 東 1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 木村 久道 (KIMURA, Hisamichi) [JP/JP]; 〒980-8577 宮城県 仙台市 青葉区片平 2-1-1 東北大学 金属材料研究所内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都 中央区 八重洲 2丁目3番1号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CA, CN, ID, IS, KR, NO, PH, SG, US, VN.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

# 明細書

## 水素分離透過膜

### 技術分野

この発明は、すぐれた高温非晶質安定性、すなわち高温保持状態で長期間に亘り非晶質を安定的に維持する性質を有し、したがって例えば水素高純度精製装置などの水素分離透過膜として用いた場合には、前記水素高純度精製装置の生産性の向上をもたらす高温加熱操業を可能ならしめる水素分離透過膜に関するものである。

### 背景技術

近年、大気汚染や地球温暖化などの現象に対処するためクリーンエネルギーが注目され、特にクリーンエネルギーの1種である水素ガスを燃料として用いる水素燃料電池や水素ガスタービンなどのエネルギーシステムの開発が盛んに行なわれている。

また、これらエネルギーシステムに燃料ガスとして用いられている高純度水素ガスが、水を電気分解して得られた混合ガスや液化天然ガス（LNG）を水蒸気改質して得られた混合ガスなどの水素含有原料ガスから、例えば図1に概略説明図で示される通り、外周部を例えばNi製の棒体で補強され、かつ材質的に水素だけが透過できる機能を有する水素分離透過膜で左右両側室に仕切られ、左側室には水素含有原料ガス導入管と排ガス取出管が、右側室には高純度水素ガス取出管が取り付けられた、例えばステンレス鋼製などの反応室を中央部に設けた構造の水素高純度精製装置を用い、前記反応室を200～300℃に加熱した条件で前記水素分離透過膜を通して高純度水素ガスを分離精製することにより生産されることも知られている。

さらに、上記の水素分離透過膜として、非晶質Ni-Zr系（Zr-Ni系）合金製のものが知られており、これが所定組成の合金溶湯を、例えば高速で回転する銅製ロール鑄型の表面に吹きつけ、5～500μmの膜厚で凝固させる液体急冷法などにより製造されることも知られている（例えば、特開2000-256002号公報）。

一方、上記の水素高純度精製装置などは、生産性向上の面から高温加熱操業化の傾向にある。上記の水素分離透過膜として非晶質Ni-Zr系合金製のものをを用いた従来型の水素高純度精製装置においては、300℃を越えた高い加熱温度で操業した場合に、材質的に非晶質であることに起因して、高い水素分離透過機能を発揮するようになる水素分離透過膜に局部的に結晶化現象が起り易くなる。そして結晶化部位では水素透過精製機能が著しく低下し、前記水素分離透過膜を通して水素以外の不純物ガスの混入が避けられなくことから、比較的短時間で使用寿命に至るのが現状である。

また、近年の上記水素高純度精製装置などに対する高性能化および小型化の要求は強く、これに伴ない、これの構成部材である水素分離透過膜には、より一段の水素分離透過機能の向上が強く望まれている。

### 発明の開示

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、例えば上記の水素高純度精製装置などの高温加熱操業を可能ならしめるべく、特に上記の従来非晶質Ni-Zr系（Zr-Ni系）合金製水素分離透過膜に着目して研究を行った。

本願発明は、

Ni又はZrを44～75原子%（以下、本願では特に断らない限り%は原子%を意味する）、

Alを0.2～16原子%含有し、更に

前記Ni又はZrがNiの場合に残りがZrと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Ni-Zr系合金；又は、

前記Ni又はZrがZrの場合に残りがNiと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金；

で構成される水素分離透過膜を提供する。使用する合金が非晶質Zr-Ni系合金の場合、Niが43原子%以下であることが好ましい。

この水素分離透過膜は、合金成分として含有するAlによって高温非晶質安定性が著しく向上し、300℃を越えた高温状態でも結晶化現象が著しく抑制され、非晶質組織を長時間に亘って維持することが可能であり、例えば水素高純度精製装置などに用いた場合には、これの高温加熱操業を可能ならしめ、一段の生産性向上を図ることができる。

本願発明は更に、

Ni又はZrを44～75原子%、

VおよびNbのうちの1種または2種を0.2～12原子%含有し、更に

前記Ni又はZrがNiの場合に残りがZrと不可避不純物からなる非晶質Ni-Zr系合金；又は、

前記Ni又はZrがZrの場合に残りがNiと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金；

で構成される水素分離透過膜を提供する。使用する合金が非晶質Zr-Ni系合金の場合、Niが43原子%以下であることが好ましい。

この水素分離透過膜は、合金成分として含有するV及び/又はNbによって水素分離透過機能が著しく向上し、したがって、これを例えば水素高純度精製装置に適用すれば、これの高性能化および小型化に寄与するようになる。

本発明は更に、

Ni又はZrを44～75原子%、

Nbを0.2～12原子%、及び

Pを0.1～10原子%（ただし、NbとPの含量は18原子%以下）含有し、更に

前記Ni又はZrがNiの場合に残りがZrと不可避不純物からなる非晶質Ni-Zr系合金；又は

前記Ni又はZrがZrの場合に残りがNiと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金；

で構成される水素分離透過膜を提供する。使用する合金が非晶質Zr-Ni系合金の場合、Niが43原子%以下であることが好ましい。

この水素分離透過膜は、合金成分として含有するNbによって水素分離透過機能が著しく向上することから、例えば上記の水素高純度精製装置などの高性能化および小型化に寄与するようになるほか、さらに同P成分によって高温非晶質安定性が著しく向上し、300℃を越えた高温状態でも結晶化現象が著しく抑制され、非晶質組織を長時間に亘って維持することから、前記水素高純度精製装置などの高温加熱操業を可能ならしめ、一段の生産性向上を図ることができる。

つぎに、この発明の水素分離透過膜において、これを構成する非晶質Ni-Zr系合金及び非晶質Zr-Ni系合金の組成について説明する。

(A) 非晶質Ni-Zr系合金

(a-1)

非晶質Ni-Zr系合金中のNi成分には、Zr成分と共存した状態で、急凝固により水素分離透過機能を発揮する非晶質組織を形成するほか、膜の強度を向上させる作用があるが、その含有量が44%未満では、膜に所望の高強度を確保することができず、一方その含有量が75%を越えると、相対的にZrの含有割合が少なくなつて水素分離透過機能に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を44～75%と定めた。望ましくは50～69%と定めた。

(b-1) Al

Al成分には、上記の通り高温非晶質安定性を向上させ、300℃を越えた高温でも非晶質組織を安定して保持する作用があるが、その含有量が0.2%未満では、非晶質安定性の十分な向上効果が得られず、一方その含有量が16%を越えると、膜の水素透過性能に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.2～16%、望ましくは1～13%と定めた。

(c-1) V及びNb

これらの成分には、NiおよびZr成分と共に非晶質組織を形成し、上記の通り水素分離透過機能をより一段と向上させる作用があるが、その含有量が0.2%未満では、前記作用に十分な向上効果が得られず、一方、その含有量が12%を越えると、非晶質組織の安定的形成が困難になることから、その含有量を0.2～12%、望ましくは0.5～10%と定めた。

(d-1) P

P成分には、上記の通り高温非晶質安定性を向上させ、300℃を越えた高温でも非晶質組織を安定して保持する作用があるが、その含有量が0.1%未満では、非晶質安定性の十分な向上効果が得られず、一方、その含有量が10%を越えると、膜の水素透過性能に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.1～10%、望ましくは0.2～8%と定めた。

なお、NbおよびP成分の含量が18%を越えると、相対的にNiおよびZrの含有量が少なくなりすぎて、非晶質組織の安定的形成が困難になることから、NbおよびP成分の含量を18%以下と定めた。

(B) 非晶質Zr-Ni系合金

(a-2) Zr

非晶質Zr-Ni系合金中のZr成分には、Ni成分と共存した状態で、急凝固により水素分離透過機能を発揮する非晶質組織を形成すると共に、水素分離透過機能を向上させる作用があるが、その含有量が44%未満では、所望のすぐれた水素分離透過機能を確保することができず、一方その含有量が75%を越えると、相対的にNiの含有割合が少なくなり過ぎて膜強度が急激に低下するようになることから、その含有量を44~75%と定めた。望ましくは50~70%と定めた。

また、非晶質Zr-Ni系合金中のNi成分の含有割合が43%を越えると、膜強度は向上するようになるが、相対的にZrの含有割合が少なくなって水素分離透過機能に低下傾向が現れ、高い水素分離透過機能を保持し難くなることから、Niの上限値を43%と定めた。

(b-2) Al

Al成分には、上記の通り高温非晶質安定性を向上させ、300℃を越えた高温でも非晶質組織を安定して保持する作用があるが、その含有量が0.2%未満では、非晶質安定性の十分な向上効果が得られず、一方その含有量が16%を越えると、膜の水素透過性能に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.2~16%、望ましくは1~13%と定めた。

(c-2) V及びNb

これらの成分には、NiおよびZr成分と共に非晶質組織を形成し、上記の通り水素分離透過機能をより一段と向上させる作用があるが、その含有量が0.2%未満では、前記作用に十分な向上効果が得られず、一方、その含有量が20%を越えると、非晶質組織の安定的形成が困難になることから、その含有量を0.2~20%、望ましくは0.5~15%と定めた。

(d-2) P

P成分には、上記の通り高温非晶質安定性を向上させ、300℃を越えた高温でも非晶質組織を安定して保持する作用があるが、その含有量が0.1%未満では、非晶質安定性の十分な向上効果が得られず、一方、その含有量が15%を越えると、膜の水素透過性能に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.1~15%、望ましくは0.2~10%と定めた。

なお、NbおよびP成分の含量が18%を越えると、相対的にNiおよびZrの含有量が少なくなりすぎて、非晶質組織の安定的形成が困難になることから、NbおよびP成分の含量を18%以下と定めた。

図面の簡単な説明

図1は、水素高純度精製装置を例示する概略説明図である。

## 発明を実施するための最良の形態

つぎに、この発明の水素分離透過膜を実施例により具体的に説明する。

(本発明水素分離透過膜1～29、及び従来水素分離透過膜1～12)

原料として、純度：99.5%のZrスポンジ材、同99.9%のNi材、及び同99.9%の純Al材を用い、これら原料を所定の割合に配合し、高純度Ar雰囲気中でArアーク溶解して、300gの铸塊とし、この铸塊を溶解炉でAr雰囲気中で再溶解し、溶湯を33m/sec (Ni-Zr系合金の場合)、又は20m/sec (Zr-Ni系合金の場合)のロール速度で回転する水冷銅ロールの表面に0.05MPaの噴射圧で吹き付け、それぞれ表1 (Ni-Zr系合金)又は表2 (Zr-Ni系合金)に示される成分組成を有し、かつ幅：30mm×厚さ：30μm (Ni-Zr系合金の場合)、幅：30mm×厚さ：50μm (Zr-Ni系合金の場合)のNi-Zr系 (Zr-Ni系)合金箔材を成形し、これらの箔材から30mm×100mmの平面寸法に切り出すことにより本発明水素分離透過膜1～13 (Ni-Zr系：表1)及び14～29 (Zr-Ni系：表2)、並びに合金成分としてAlを含有しない従来水素分離透過膜1～6 (Ni-Zr系：表1)及び7～12 (Zr-Ni系：表2)をそれぞれ製造した。

これらの水素分離透過膜について、その組織をX線回折法により観察したところ、いずれも非晶質組織を示した。

ついで、上記の水素分離透過膜を、その両面に厚さ：10nmのPd薄膜を蒸着形成し、かつそれぞれ横外寸：35mm×縦外寸：105mm×枠幅：5mm×枠厚：0.2mm、の寸法をもった2枚のNi製補強枠体で両側から挟み、前記水素分離透過膜を前記補強枠体に超音波接合して固定した状態で、図1に示される構造の水素高純度精製装置の反応室内に設置し、前記反応室内をそれぞれ300℃および350℃に加熱し、

- ・本発明水素分離透過膜1～13及び従来水素分離透過膜1～6の場合には反応室の左側室にLNGを水蒸気改質してなるH<sub>2</sub>：66.5容量%、CO<sub>2</sub>：17容量%、CO：0.5容量%を含有の水素含有原料ガスを前記左側室の内圧を0.3MPaに保持した条件で導入口から装入し、

- ・本発明水素分離透過膜14～29及び従来水素分離透過膜7～12の場合には反応室の左側室にメタノールを水蒸気改質してなるH<sub>2</sub>：70容量%、CO<sub>2</sub>：22容量%、CO：0.5容量%を含有の水素含有原料ガスを前記左側室の内圧を0.3MPaに保持した条件で導入口から装入し、

一方右側室の内圧を0.1MPaに保持した条件で取出口から分離精製した高純度水素ガスを取り出す水素精製処理を行ない、反応室の加熱温度：300℃および350℃における処理開始：30分後の分離精製高純度水素ガスの流量をガスフローメーターで測定し、さらに水素精製処理開始後100時間毎にガスクロマトグラフィ装置を用いて前記分離精製高純度水素ガスの分析を行ない、前記分離精製高純度水素ガス中のCO<sub>2</sub>ガス含有量が100ppmに達するま

での処理時間を測定し、この処理時間をもって寿命時間とした。この測定結果を表1及び表2に示した。

表1

| 種別         |    | 成分組成(原子%) |              |                | 反応温度<br>(300℃)          |                  | 反応温度<br>(350℃)         |                  |
|------------|----|-----------|--------------|----------------|-------------------------|------------------|------------------------|------------------|
|            |    | Ni        | Al           | Zr+<br>不純<br>物 | 高純度水素<br>ガス流量<br>(ml/分) | 寿命<br>時間<br>(時間) | 高純水素<br>ガス流量<br>(ml/分) | 寿命<br>時間<br>(時間) |
| 本発明水素分離透過膜 | 1  | 44.12     | 9.52         | 残              | 34.8                    | 2200             | 46.2                   | 900              |
|            | 2  | 50.10     | 9.77         | 残              | 33.5                    | 2400             | 45.0                   | 1000             |
|            | 3  | 54.17     | 9.45         | 残              | 32.1                    | 2600             | 43.0                   | 1200             |
|            | 4  | 60.75     | 9.44         | 残              | 30.8                    | 2500             | 41.4                   | 1100             |
|            | 5  | 65.51     | 9.50         | 残              | 30.0                    | 2500             | 40.5                   | 1100             |
|            | 6  | 69.57     | 9.34         | 残              | 28.9                    | 2400             | 39.3                   | 1000             |
|            | 7  | 74.92     | 9.63         | 残              | 27.6                    | 2300             | 38.2                   | 900              |
|            | 8  | 60.80     | 0.52         | 残              | 34.3                    | 2300             | 45.1                   | 900              |
|            | 9  | 61.24     | 1.16         | 残              | 33.6                    | 2500             | 44.6                   | 1100             |
|            | 10 | 61.10     | 3.75         | 残              | 32.1                    | 2600             | 43.0                   | 1200             |
|            | 11 | 61.56     | 7.90         | 残              | 30.5                    | 2500             | 41.2                   | 1100             |
|            | 12 | 61.11     | 12.96        | 残              | 28.9                    | 2400             | 39.2                   | 1000             |
|            | 13 | 60.71     | 15.91        | 残              | 27.5                    | 2200             | 38.0                   | 800              |
| 従来水素分離透過膜  | 1  | 50.16     | —            | 残              | 35.2                    | 1900             | 46.3                   | 600              |
|            | 2  | 60.81     | —            | 残              | 33.2                    | 2100             | 44.3                   | 700              |
|            | 3  | 69.73     | —            | 残              | 29.1                    | 2000             | 39.1                   | 600              |
|            | 4  | 62.34     | Cu:<br>0.82  | 残              | 33.4                    | 2100             | 44.6                   | 700              |
|            | 5  | 60.50     | Cu:<br>5.63  | 残              | 30.9                    | 2100             | 41.6                   | 600              |
|            | 6  | 58.70     | Cu:<br>14.35 | 残              | 27.8                    | 1900             | 38.1                   | 600              |



表2

| 種別         |    | 成分組成(原子%) |              |            | 反応温度<br>(300℃)          |                  | 反応温度<br>(350℃)         |                  |
|------------|----|-----------|--------------|------------|-------------------------|------------------|------------------------|------------------|
|            |    | Zr        | Al           | Ni+<br>不純物 | 高純度水素<br>ガス流量<br>(ml/分) | 寿命<br>時間<br>(時間) | 高純水素<br>ガス流量<br>(ml/分) | 寿命<br>時間<br>(時間) |
| 本発明水素分離透過膜 | 14 | 44.08     | 14.78        | 残(41.14)   | 24.3                    | 2200             | 33.4                   | 900              |
|            | 15 | 47.25     | 9.89         | 残(42.86)   | 25.4                    | 2300             | 34.5                   | 900              |
|            | 16 | 50.63     | 6.61         | 残(42.76)   | 26.1                    | 2400             | 34.9                   | 1000             |
|            | 17 | 54.57     | 6.75         | 残(38.68)   | 26.8                    | 2500             | 35.8                   | 1100             |
|            | 18 | 58.29     | 6.21         | 残(35.50)   | 27.3                    | 2600             | 36.5                   | 1200             |
|            | 19 | 62.43     | 6.24         | 残(31.33)   | 28.4                    | 2500             | 37.8                   | 1100             |
|            | 20 | 66.40     | 6.47         | 残(27.13)   | 29.2                    | 2400             | 38.4                   | 1000             |
|            | 21 | 71.69     | 6.56         | 残(21.75)   | 29.9                    | 2200             | 39.5                   | 900              |
|            | 22 | 74.85     | 6.26         | 残(18.89)   | 30.7                    | 2100             | 40.3                   | 800              |
|            | 23 | 64.48     | 0.53         | 残(34.99)   | 30.8                    | 2200             | 40.5                   | 900              |
|            | 24 | 64.35     | 1.19         | 残(34.46)   | 30.2                    | 2300             | 39.7                   | 1000             |
|            | 25 | 64.16     | 3.65         | 残(32.19)   | 29.0                    | 2400             | 38.3                   | 1100             |
|            | 26 | 64.05     | 7.89         | 残(28.06)   | 28.3                    | 2500             | 37.8                   | 1100             |
| 従来水素分離透過膜  | 7  | 59.53     | -            | 残(40.47)   | 27.3                    | 1800             | 36.5                   | 500              |
|            | 8  | 65.83     | -            | 残(34.17)   | 29.1                    | 2000             | 38.6                   | 600              |
|            | 9  | 71.51     | -            | 残(28.49)   | 30.6                    | 1900             | 40.4                   | 600              |
|            | 10 | 61.39     | Cu:<br>0.56  | 残(38.05)   | 28.4                    | 2000             | 37.9                   | 600              |
|            | 11 | 60.45     | Cu:<br>4.83  | 残(34.72)   | 25.4                    | 1900             | 34.5                   | 500              |
|            | 12 | 55.31     | Cu:<br>14.89 | 残(29.80)   | 24.2                    | 1800             | 33.3                   | 500              |

(本発明水素分離透過膜30～79及び従来水素分離透過膜13～24)

原料として、純度：99.5%のZrスポンジ材、同99.9%のNiショット材、Ni-51%V母合金、およびNi-60%Nb母合金を用い、これら原料を所定の割合に配合し、高純度Ar雰囲気中でArアーク溶解して、300gの鑄塊とし、この鑄塊を溶解炉でAr雰囲気中で再溶解し、溶湯を25m/sec (Ni-Zr系合金の場合)、又は18m/sec (Zr-Ni系合金の場合)のロール速度で回転する水冷銅ロールの表面に0.03MPaの噴

射圧で吹き付けて、それぞれ表3 (Ni-Zr系合金) 又は表4 (Zr-Ni系合金) に示される成分組成を有し、かつ幅: 20 mm×厚さ: 30  $\mu\text{m}$  のNi-Zr系合金箔材、又は幅: 20 mm×厚さ: 40  $\mu\text{m}$  のZr-Ni系合金箔材を成形し、これらの箔材から横: 20 mm×縦: 80 mmの寸法に切り出すことにより本発明水素分離透過膜30~79、および合金成分としてVおよびNbを含有せず、上記の従来水素分離透過膜に相当する組成を有する比較水素分離透過膜19~24をそれぞれ製造した。

これらの水素分離透過膜について、その組織をX線回折法により観察したところ、いずれも非晶質組織を示した。

ついで、上記の水素分離透過膜を、その両面に厚さ: 10 nmのPd薄膜を蒸着形成し、かつそれぞれ横外寸: 25 mm×縦外寸: 85 mm×枠幅: 5 mm×枠厚: 0.2 mmの寸法をもった2枚のNi製補強枠体で両側から挟み、前記水素分離透過膜を前記補強枠体に超音波接合により固定した状態で、図1に示される構造の水素高純度精製装置の反応室内に設置し、

- ・Ni-Zr系合金の場合には前記反応室内をそれぞれ300℃に加熱し、反応室の左側室にメタノールを水蒸気改質してなる水素含有原料ガス、すなわち $\text{H}_2$ : 70容量%、 $\text{CO}_2$ : 22容量%を含有し、残りが高温水蒸気とその他からなる水素含有原料ガスを、前記左側室の内圧を0.5 MPaに保持した条件で導入口から装入し、

- ・Zr-Ni系合金の場合には前記反応室内をそれぞれ300℃に加熱し、反応室の左側室に都市ガスを水蒸気改質してなる水素含有原料ガス、すなわち $\text{H}_2$ : 66.5容量%、 $\text{CO}_2$ : 20容量%を含有し、残りが高温水蒸気とその他からなる水素含有原料ガスを、前記左側室の内圧を0.5 MPaに保持した条件で導入口から装入し、

一方、右側室の内圧を0.1 MPaに保持した条件で取出口から分離精製した高純度水素ガスを取り出す水素精製処理を行ない、処理開始から30分経過後の分離精製高純度水素ガスの流量をガスフローメーターで測定し、この測定結果を表3及び表4に示した。これらの測定結果から水素分離透過機能を評価した。

また、上記の分離精製高純度水素ガス中の不純物成分である $\text{CO}_2$ ガスの含有量をガスクロマトグラフィ装置を用いて測定したところ、いずれの場合も $\text{CO}_2$ は検出されなかった。

表3

| 種別         |       | 成分組成(原子%) |       |              |            | 高純度水素<br>ガス流量<br>(ml/分) |
|------------|-------|-----------|-------|--------------|------------|-------------------------|
|            |       | Ni        | V     | Nb           | Zr+<br>不純物 |                         |
| 本発明水素分離透過膜 | 30    | 44.11     | 5.24  | -            | 残(50.65)   | 48.3                    |
|            | 31    | 50.64     | 5.33  | -            | 残(44.03)   | 47.5                    |
|            | 32    | 61.42     | 5.29  | -            | 残(33.29)   | 44.2                    |
|            | 33    | 68.83     | 5.30  | -            | 残(25.87)   | 42.6                    |
|            | 34    | 74.68     | 5.21  | -            | 残(20.11)   | 39.3                    |
|            | 35    | 44.25     | -     | 1.55         | 残(54.20)   | 48.1                    |
|            | 36    | 50.31     | -     | 1.47         | 残(48.22)   | 47.3                    |
|            | 37    | 61.33     | -     | 1.49         | 残(37.18)   | 44.2                    |
|            | 38    | 68.71     | -     | 1.53         | 残(29.76)   | 42.3                    |
|            | 39    | 74.93     | -     | 1.54         | 残(23.53)   | 39.0                    |
|            | 40    | 63.50     | 0.22  | -            | 残(36.28)   | 39.7                    |
|            | 41    | 63.06     | 0.58  | -            | 残(36.36)   | 42.8                    |
|            | 42    | 62.42     | 3.50  | -            | 残(34.08)   | 45.2                    |
|            | 43    | 62.14     | 9.87  | -            | 残(27.99)   | 48.1                    |
|            | 44    | 61.98     | 11.96 | -            | 残(26.06)   | 47.5                    |
|            | 45    | 63.39     | -     | 0.26         | 残(36.35)   | 40.0                    |
|            | 46    | 63.21     | -     | 0.54         | 残(36.25)   | 43.4                    |
|            | 47    | 62.86     | -     | 5.62         | 残(31.52)   | 45.5                    |
|            | 48    | 62.08     | -     | 9.91         | 残(28.01)   | 47.7                    |
|            | 49    | 61.84     | -     | 11.88        | 残(26.28)   | 47.3                    |
|            | 50    | 65.42     | 0.08  | 0.15         | 残(34.35)   | 39.4                    |
|            | 51    | 64.15     | 0.26  | 0.31         | 残(35.28)   | 43.1                    |
|            | 52    | 59.17     | 2.31  | 3.28         | 残(35.24)   | 45.7                    |
|            | 53    | 54.61     | 3.15  | 6.79         | 残(35.45)   | 48.4                    |
| 54         | 50.24 | 7.25      | 4.70  | 残(37.81)     | 49.2       |                         |
| 比較水素分離透過膜  | 13    | 50.21     | -     | -            | 残(49.79)   | 35.2                    |
|            | 14    | 61.07     | -     | -            | 残(38.93)   | 33.2                    |
|            | 15    | 68.62     | -     | -            | 残(31.38)   | 30.0                    |
|            | 16    | 63.54     | -     | Cu:<br>0.55  | 残(35.91)   | 33.5                    |
|            | 17    | 61.42     | -     | Cu:<br>5.25  | 残(33.33)   | 30.7                    |
|            | 18    | 53.52     | -     | Cu:<br>11.85 | 残(34.63)   | 29.0                    |

表4

| 種別         |       | 成分組成(原子%) |       |              |            | 高純度水素<br>ガス流量<br>(ml/分) |
|------------|-------|-----------|-------|--------------|------------|-------------------------|
|            |       | Zr        | V     | Nb           | Ni+<br>不純物 |                         |
| 本発明水素分離透過膜 | 55    | 44.15     | 12.96 | -            | 残(42.89)   | 37.5                    |
|            | 56    | 50.06     | 9.83  | -            | 残(40.11)   | 39.7                    |
|            | 57    | 60.74     | 9.66  | -            | 残(29.60)   | 41.1                    |
|            | 58    | 69.65     | 9.73  | -            | 残(20.62)   | 43.3                    |
|            | 59    | 74.88     | 9.68  | -            | 残(15.44)   | 43.7                    |
|            | 60    | 44.07     | -     | 13.31        | 残(42.62)   | 37.1                    |
|            | 61    | 50.45     | -     | 6.65         | 残(42.90)   | 39.3                    |
|            | 62    | 61.07     | -     | 6.55         | 残(32.38)   | 40.4                    |
|            | 63    | 69.77     | -     | 6.60         | 残(23.63)   | 41.9                    |
|            | 64    | 74.51     | -     | 6.62         | 残(18.87)   | 42.2                    |
|            | 65    | 58.56     | 0.26  | -            | 残(41.18)   | 37.4                    |
|            | 66    | 58.60     | 0.58  | -            | 残(40.82)   | 38.7                    |
|            | 67    | 58.61     | 3.50  | -            | 残(37.89)   | 40.1                    |
|            | 68    | 58.64     | 14.86 | -            | 残(26.50)   | 43.4                    |
|            | 69    | 58.61     | 19.90 | -            | 残(21.49)   | 43.9                    |
|            | 70    | 60.27     | -     | 0.23         | 残(39.50)   | 37.6                    |
|            | 71    | 60.25     | -     | 0.54         | 残(39.21)   | 38.9                    |
|            | 72    | 60.24     | -     | 2.91         | 残(36.85)   | 40.2                    |
|            | 73    | 60.31     | -     | 14.93        | 残(24.76)   | 42.9                    |
|            | 74    | 60.28     | -     | 19.87        | 残(19.85)   | 43.3                    |
| 75         | 65.73 | 0.19      | 0.07  | 残(34.01)     | 37.2       |                         |
| 76         | 63.35 | 0.40      | 0.19  | 残(36.06)     | 39.1       |                         |
| 77         | 59.47 | 4.32      | 5.29  | 残(30.92)     | 41.4       |                         |
| 78         | 56.59 | 6.19      | 8.73  | 残(28.49)     | 42.2       |                         |
| 79         | 51.37 | 9.51      | 10.46 | 残(28.66)     | 42.8       |                         |
| 従来水素分離透過膜  | 19    | 60.05     | -     | -            | 残(39.95)   | 29.2                    |
|            | 20    | 66.24     | -     | -            | 残(33.76)   | 31.0                    |
|            | 21    | 72.37     | -     | -            | 残(27.63)   | 32.4                    |
|            | 22    | 60.45     | -     | Cu:<br>0.63  | 残(38.92)   | 29.9                    |
|            | 23    | 61.31     | -     | Cu:<br>5.54  | 残(33.15)   | 27.0                    |
|            | 24    | 53.52     | -     | Cu:<br>19.52 | 残(26.96)   | 25.2                    |

(本発明水素分離透過膜80～107及び従来水素分離透過膜25～36)

原料として、純度：99.5%のZrスポンジ材、同99.9%のNiショット材、Ni-60%Nb母合金、およびNi-25%P母合金を用い、これら原料を所定の割合に配合し、高純度Ar雰囲気中でArアーク溶解して、300gの铸塊とし、この铸塊を溶解炉でAr雰囲気中で再溶解し、溶湯を25m/sec (Ni-Zr系合金の場合)、又は18m/secのロール速度

(Zr-Ni系合金の場合)で回転する水冷銅ロールの表面に0.03MPaの噴射圧で吹き付け、それぞれ表5 (Ni-Zr系合金)又は表6 (Zr-Ni系合金)に示される成分組成を有し、かつ幅：20mm×厚さ：30μmのNi-Zr系合金箔材、又は幅：20mm×厚さ：40μmのZr-Ni系合金箔材を成形し、これらの箔材から横：20mm×縦：80mmの寸法に切り出すことにより本発明水素分離透過膜80～107、および合金成分としてNbおよびPを含有せず、上記の従来水素分離透過膜に相当する組成を有する従来水素分離透過膜25～36をそれぞれ製造した。

これらの水素分離透過膜について、その組織をX線回折法により観察したところ、いずれも非晶質組織を示した。

ついで、上記の水素分離透過膜を、その両面に厚さ：10nmのPd薄膜を蒸着形成し、かつそれぞれ横外寸：25mm×縦外寸：85mm×枠幅：5mm×枠厚：0.2mmの寸法をもった2枚のNi製補強枠体で両側から挟み、前記水素分離透過膜を前記補強枠体に超音波接合して固定した状態で、図1に示される構造の水素高純度精製装置の反応室内に設置し、前記反応室内をそれぞれ300℃および350℃に加熱し、反応室の左側室にメタノールを水蒸気改質してなる水素含有原料ガス、すなわちH<sub>2</sub>：70容量%、CO<sub>2</sub>：22容量%を含有し、残りが高温水蒸気とその他からなる水素含有原料ガスを、前記左側室の内圧を0.4MPaに保持した条件で導入口から装入し、一方右側室の内圧を0.1MPaに保持した条件で取出口から分離精製した高純度水素ガスを取り出す水素精製処理を行ない、処理開始から1時間経過後の分離精製高純度水素ガスの流量をガスフローメーターで測定し、これらの測定結果から水素分離透過機能を評価し、さらに前記分離精製高純度水素ガス中の不純物成分であるCO<sub>2</sub>ガスの含有量を処理開始後100時間毎にガスクロマトグラフィ装置を用いて測定し、前記分離精製高純度水素ガス中のCO<sub>2</sub>ガスの含有量が100ppmに達するまでの処理時間を測定し、この処理時間をもって寿命時間とした。この測定結果を表5及び表6に示した。

表5

| 種別         |       | 成分組成(原子%) |       |             |            | 反応温度<br>(300℃)              |                  | 反応温度<br>(350℃)         |                  |
|------------|-------|-----------|-------|-------------|------------|-----------------------------|------------------|------------------------|------------------|
|            |       | Ni        | Nb    | P           | Zr+不<br>純物 | 高純度水<br>素ガス流<br>量<br>(ml/分) | 寿命<br>時間<br>(時間) | 高純水素<br>ガス流量<br>(ml/分) | 寿命<br>時間<br>(時間) |
| 本発明水素分離透過膜 | 80    | 44.08     | 2.28  | 1.53        | 残          | 35.8                        | 2900             | 48.1                   | 1300             |
|            | 81    | 51.13     | 2.21  | 1.64        | 残          | 34.4                        | 3100             | 46.3                   | 1400             |
|            | 82    | 59.56     | 2.19  | 1.52        | 残          | 32.9                        | 3200             | 44.3                   | 1500             |
|            | 83    | 68.94     | 2.23  | 1.57        | 残          | 30.7                        | 3100             | 41.8                   | 1400             |
|            | 84    | 74.78     | 2.27  | 1.50        | 残          | 29.3                        | 2900             | 39.0                   | 1300             |
|            | 85    | 62.53     | 0.23  | 3.70        | 残          | 30.6                        | 3100             | 42.1                   | 1400             |
|            | 86    | 62.34     | 0.69  | 3.72        | 残          | 32.0                        | 3100             | 43.4                   | 1400             |
|            | 87    | 57.85     | 9.86  | 3.67        | 残          | 34.7                        | 3000             | 46.4                   | 1400             |
|            | 88    | 57.37     | 11.85 | 3.75        | 残          | 36.1                        | 2900             | 48.0                   | 1300             |
|            | 89    | 60.51     | 5.15  | 0.13        | 残          | 34.1                        | 2900             | 46.4                   | 1200             |
|            | 90    | 60.34     | 5.18  | 0.24        | 残          | 33.1                        | 3100             | 45.0                   | 1400             |
|            | 91    | 56.44     | 5.14  | 7.91        | 残          | 30.5                        | 3100             | 41.6                   | 1400             |
| 92         | 54.72 | 5.12      | 9.78  | 残           | 29.6       | 3000                        | 40.4             | 1100                   |                  |
| 従来水素分離透過膜  | 25    | 50.20     | -     | -           | 残          | 27.3                        | 1900             | 35.3                   | 600              |
|            | 26    | 60.85     | -     | -           | 残          | 25.6                        | 2100             | 34.2                   | 700              |
|            | 27    | 69.54     | -     | -           | 残          | 22.8                        | 2000             | 30.7                   | 600              |
|            | 28    | 62.40     | -     | Cu:<br>0.55 | 残          | 26.1                        | 2100             | 33.8                   | 700              |
|            | 29    | 60.50     | -     | Cu:<br>5.25 | 残          | 23.8                        | 2100             | 31.7                   | 600              |
|            | 30    | 58.70     | -     | Cu:<br>9.63 | 残          | 21.6                        | 1900             | 29.6                   | 600              |

表6

| 種別                 | 成分組成(原子%) |       |       |              |            | 反応温度<br>(300℃)              |                  | 反応温度<br>(350℃)         |                  |
|--------------------|-----------|-------|-------|--------------|------------|-----------------------------|------------------|------------------------|------------------|
|                    |           | Zr    | Nb    | P            | Ni+<br>不純物 | 高純度水<br>素ガス流<br>量<br>(ml/分) | 寿命<br>時間<br>(時間) | 高純水素<br>ガス流量<br>(ml/分) | 寿命<br>時間<br>(時間) |
| 本発明<br>水素分離<br>透過膜 | 93        | 44.13 | 6.59  | 6.37         | 残(42.91)   | 30.1                        | 2900             | 40.1                   | 1300             |
|                    | 94        | 50.37 | 5.04  | 2.14         | 残(42.45)   | 30.9                        | 2900             | 40.3                   | 1300             |
|                    | 95        | 60.22 | 3.69  | 2.12         | 残(33.97)   | 32.6                        | 3000             | 42.4                   | 1400             |
|                    | 96        | 65.91 | 3.64  | 2.17         | 残(28.28)   | 34.3                        | 3100             | 44.4                   | 1400             |
|                    | 97        | 74.65 | 3.67  | 2.20         | 残(19.48)   | 35.0                        | 2900             | 45.5                   | 1300             |
|                    | 98        | 62.53 | 0.21  | 1.55         | 残(35.71)   | 31.2                        | 3000             | 40.5                   | 1400             |
|                    | 99        | 62.34 | 1.08  | 1.57         | 残(35.01)   | 31.9                        | 3000             | 41.4                   | 1400             |
|                    | 100       | 58.72 | 9.86  | 1.54         | 残(29.88)   | 33.8                        | 2900             | 43.7                   | 1300             |
|                    | 101       | 55.26 | 14.31 | 1.52         | 残(28.91)   | 34.6                        | 2800             | 44.6                   | 1300             |
|                    | 102       | 50.37 | 19.83 | 1.59         | 残(28.21)   | 35.1                        | 2700             | 45.2                   | 1200             |
|                    | 103       | 61.29 | 7.31  | 0.13         | 残(31.27)   | 34.9                        | 2900             | 44.9                   | 1200             |
|                    | 104       | 60.50 | 7.28  | 0.26         | 残(31.96)   | 34.5                        | 3000             | 44.5                   | 1400             |
|                    | 105       | 56.01 | 7.28  | 4.79         | 残(31.92)   | 33.7                        | 3100             | 43.8                   | 1400             |
|                    | 106       | 52.37 | 7.34  | 9.55         | 残(30.74)   | 32.1                        | 3100             | 42.0                   | 1400             |
|                    | 107       | 47.25 | 7.30  | 14.89        | 残(30.56)   | 30.4                        | 3000             | 40.0                   | 1300             |
| 従来<br>水素分離<br>透過膜  | 31        | 58.67 | -     | -            | 残(41.33)   | 24.1                        | 1800             | 32.3                   | 500              |
|                    | 32        | 65.12 | -     | -            | 残(34.88)   | 26.3                        | 2000             | 34.6                   | 600              |
|                    | 33        | 70.38 | -     | -            | 残(29.62)   | 27.0                        | 1900             | 35.8                   | 600              |
|                    | 34        | 60.84 | -     | Cu:<br>0.58  | 残(38.58)   | 25.1                        | 2000             | 33.6                   | 600              |
|                    | 35        | 59.28 | -     | Cu:<br>5.17  | 残(35.55)   | 22.5                        | 1900             | 31.0                   | 500              |
|                    | 36        | 58.63 | -     | Cu:<br>14.21 | 残(27.16)   | 21.6                        | 1800             | 29.6                   | 500              |

## 産業上の利用性

上記の表に示される通り、本発明水素分離透過膜1～29と合金成分としてA1を含有しない従来水素分離透過膜1～12との比較から、通常の加熱操作温度である300℃および高温加熱操作温度である350℃のいずれの加熱操作温度でも合金成分としてA1を含有しても分離精製高純度水素ガスの生成流量、すなわち水素分離透過作用に実質的変化がないことを示し、一方使用寿命に関しては、A1を合金成分として含有する本発明水素分離透過膜1～29は、いずれもすぐれた高温非晶質安定性をもつようになることから、特に高温加熱

操業で従来水素分離透過膜 1 ～ 1 2 に比して著しく長い使用寿命を示すことが明らかである。

上述のように、この発明の水素分離透過膜は、すぐれた高温非晶質安定性を有し、300℃を越えた高温でも結晶化が著しく抑制され、非晶質組織を保持することから、例えば水素高純度精製装置などの高温加熱操業を可能ならしめ、一段の生産性向上に寄与するものである。

上記の表に示される通り、Vおよび／またはNb成分を合金成分として含有する本発明水素分離透過膜 30 ～ 79 と、これらの成分を含有しない比較水素分離透過膜 13 ～ 24 との比較から、前者は合金成分であるVおよび／またはNb成分の作用で、これらの成分を合金成分として含有しない後者に比して一段とすぐれた水素分離透過作用を発揮することが明らかである。

上述のように、この発明の水素分離透過膜は、一段とすぐれた水素分離透過機能を発揮するものであり、したがって例えば水素高純度精製装置などの高性能化および小型化に寄与するものである。

上記の表に示されるとおり、本発明水素分離透過膜 80 ～ 107 は、いずれも通常の加熱操業温度である300℃および高温加熱操業温度である350℃の加熱操業温度で、合金成分として含有するNbの作用で水素分離透過作用が向上し、Nb成分を含有しない従来水素分離透過膜 25 ～ 36 に比して分離精製高純度水素ガスの生成流量が相対的に増加したものになっており、さらに同じくP成分の作用ですぐれた高温非晶質安定性をもつようになることから、特に高温加熱操業で従来水素分離透過膜 25 ～ 36 に比して著しく長い使用寿命を示すことが明かである。

上述のように、この発明の水素分離透過膜は、300℃を越えた高温でも結晶化が著しく抑制され、非晶質組織を維持するすぐれた高温非晶質安定性を保持した状態で、すぐれた水素分離透過機能を発揮することから、例えば水素高純度精製装置などの高性能化および小型化を可能とするほか、高温加熱操業を可能ならしめ、一段の生産性向上に寄与するものである。

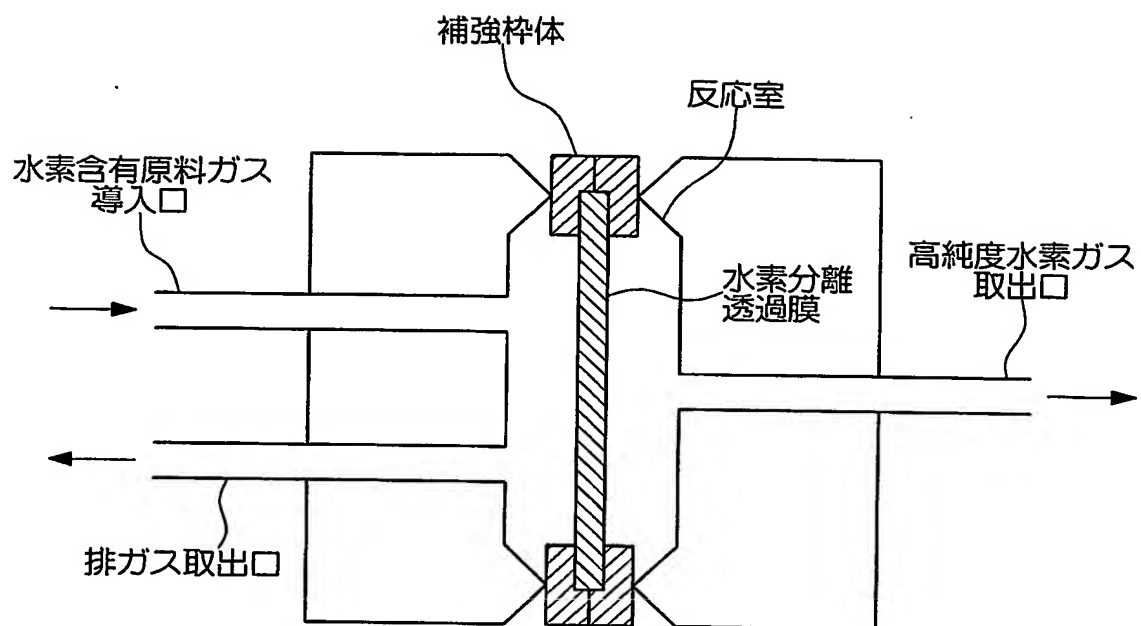


## 請求の範囲

1. Ni又はZrを44～75原子%、  
Alを0.2～16原子%含有し、更に  
前記Ni又はZrがNiの場合に残りがZrと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Ni-Zr系合金；又は、  
前記Ni又はZrがZrの場合に残りがNiと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金；  
で構成される水素分離透過膜。
2. 前記残りがNiの場合に当該Niが43原子%以下である請求項1に記載の水素分離透過膜。
3. Ni又はZrを44～75原子%、  
VおよびNbのうちの1種または2種を0.2～12原子%含有し、更に  
前記Ni又はZrがNiの場合に残りがZrと不可避不純物からなる非晶質Ni-Zr系合金；又は、  
前記Ni又はZrがZrの場合に残りがNiと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金；  
で構成される水素分離透過膜。
4. 前記残りがNiの場合に当該Niが43原子%以下である請求項3に記載の水素分離透過膜。
5. Ni又はZrを44～75原子%、  
Nbを0.2～12原子%、及び  
Pを0.1～10原子%（ただし、NbとPの含量は18%原子以下）含有し、更に  
前記Ni又はZrがNiの場合に残りがZrと不可避不純物からなる非晶質Ni-Zr系合金；又は  
前記Ni又はZrがZrの場合に残りがNiと不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金；  
で構成される水素分離透過膜。
6. 前記残りがNiの場合に当該Niが43原子%以下である請求項5に記載の水素分離透過膜。

1/1

図1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14829

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D71/02, B01D53/22, C01B3/56, C22C45/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D71/02, B01D53/22, C01B3/56, C22C45/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 2000-256002 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology),<br>19 September, 2000 (19.09.00),<br>Claims<br>& FR 2790751 A1 & DE 10011104 A1 | 1-6                   |
| A         | JP 2000-159503 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>13 June, 2000 (13.06.00),<br>Claims<br>(Family: none)  | 3, 4                  |
| E, A      | JP 2004-042017 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.),<br>12 February, 2004 (12.02.04),<br>Claims; Par. No. [0024]; tables 1, 2<br>(Family: none)               | 3, 4                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|   |   |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>20 February, 2004 (20.02.04) | Date of mailing of the international search report<br>09 March, 2004 (09.03.04) |
|---|---|

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/14829

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 02-268818 A (Nippon Sanso Corp.),<br>02 November, 1990 (02.11.90),<br>Claims<br>(Family: none) | 1-6                   |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/14829

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> B01D71/02, B01D53/22, C01B3/56, C22C45/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> B01D71/02, B01D53/22, C01B3/56, C22C45/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |           |
|-------------|-----------|
| 日本国実用新案公報   | 1926-1996 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2004 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 2000-256002 A (工業技術院長)<br>2000.09.19 特許請求の範囲<br>& FR 2790751 A1 & DE 10011104 A1 | 1-6              |
| A               | JP 2000-159503 A (三菱重工業株式会社)<br>2000.06.13 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                        | 3, 4             |
| EA              | JP 2004-042017 A (福田金属箔粉工業株式会社)<br>2004.02.12 特許請求の範囲, [0024], 表1, 表2<br>(ファミリーなし)  | 3, 4             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.02.2004

国際調査報告の発送日

09.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊永茂弘

4D

3030

電話番号 03-3581-1101 内線 6423

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                               | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | J P 02-268818 A (日本酸素株式会社)<br>1990. 11. 02 特許請求の範囲<br>(ファミリーなし) | 1-6              |